



Timo Koch (Autor)

## **Oligomerisierung von 1,3-Butadien und Hydroformylierung höherer Olefine zu Oligoaldehyden**

Timo Johannes Koch

Oligomerisierung von 1,3-Butadien und  
Hydroformylierung höherer Olefine zu  
Oligoaldehyden



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1088>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# 1 Einleitung und Überblick

## 1.1 Projektüberblick vom Butadien zum Polyaldehyd

1,3-Butadien findet als Grundchemikalie aus dem C4-Schnitt der Naphtacracker große Anwendung im Bereich der synthetischen Kautschuke.<sup>[1, 2]</sup> Die Copolymerisation mit Acrylnitril und Styrol zum ABS-Rubber ist ebenfalls ein wichtiger Produktzweig.<sup>[3, 4]</sup> Wirtschaftlich bedeutend, aber mengenmäßig kleiner ist die Verwendung im *Dupont Adiponitrilprozess* zur Herstellung von Adiponitril mit Blausäure. Das Adiponitril seinerseits ist Basis zur Herstellung von Nylon 6.6. Zusätzlich zu den bereits industriellen etablierten Anwendungsgebieten ist Butadien aber auch für neue Syntheserouten interessant. Zu diesen Ideen zählt beispielsweise die Umsetzung von Butadien über Oligomere zu Oligoaldehyden.

Oligoaldehyde selbst bieten eine breite Basis zum Aufbau weiterer funktionalisierter Zwischenprodukte, können aber auch über Polykondensation dreidimensionale verzweigte Netzwerke bilden. Durch Hydrierung zu Alkoholen oder Umwandlung zu Aminen stehen für weitere Syntheseschritte eine Vielzahl von Möglichkeiten offen. Dabei lassen sich die Eigenschaften der hochfunktionalisierten Endprodukte über unterschiedliche Parameter steuern und anwendungsbezogen anpassen. Interessante neue Produktgruppen können vor allem im Bereich Lacke und Dichtwerkstoffe definiert werden. Darüber hinaus sind gerade die Polyaldehyde interessante Komponenten in Klebstoffen oder als Polyisocyanate in Hochleistungswerkstoffen.

Die für solche Anwendungen interessanten Oligoaldehyde sollen in flüssiger Form leicht verarbeitbar sein und eine Anwendung für optisch klare Produkte ermöglichen. Die chemischen Eigenschaften der Produkte sollen gewährleisten, dass die Endprodukte zu dreidimensionalen, stabilen Polymeren vernetzen können.

Nicht nur oligomere Aldehyde, sondern höhere Aldehyde auf Basis von  $\alpha$ -Olefinen sind interessante Bausteine für die chemische Industrie. Während heute vor allem kleinere und mittlere Aldehyde in die Produktion von Weichmacheralkoholen oder Lösungsmitteln fließen, können länger-kettige Aldehyde in großer Menge bei der Herstellung waschaktiver Substanzen verwendet werden. Kleinere Aldehyde sind technisch mit Hilfe der Hydroformylierung im wässrigen Zweiphasensystem sehr einfach zugänglich. Mit zunehmender Kettenlänge steigen auch die Schwierigkeiten in der Herstellung. Diese liegen vor allem in der Abtrennung und Rezyklisierung der Katalysatoren.

Die vorliegende Arbeit ist Teil eines Kooperationsprojekts zwischen der BayerMaterial-Science AG und sechs akademischen Arbeitskreisen. Das Projekt umfasst auf der akademischen Seite den Weg vom Butadien zu funktionalisierten Polymeren über die Zwischenstufe der Polyaldehyde. Schlüsselschritt ist dabei die Hydroformylierung der oligomeren Olefine.

Der Umwandlungsschritt in die Endprodukte liegt im Aufgabenbereich des Industriepartners. Schematisch sind die Projektstufen in Abbildung 1-1 dargestellt.

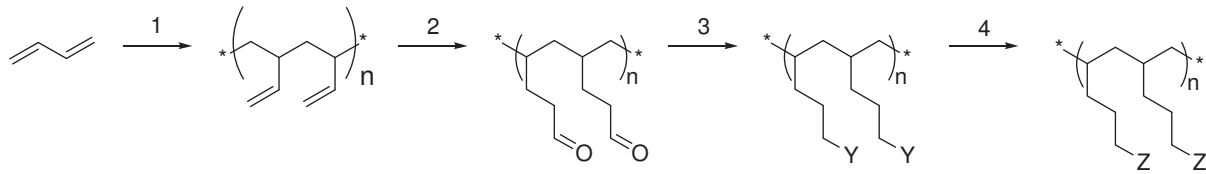


Abbildung 1-1 Projektschema; Y, Z: funktionelle Gruppen

Die Prozessstufen sind den Projektpartnern entsprechend der Nummerierung in Tabelle 1-1 zugeordnet.

Tabelle 1-1 Übersicht der Projektpartner

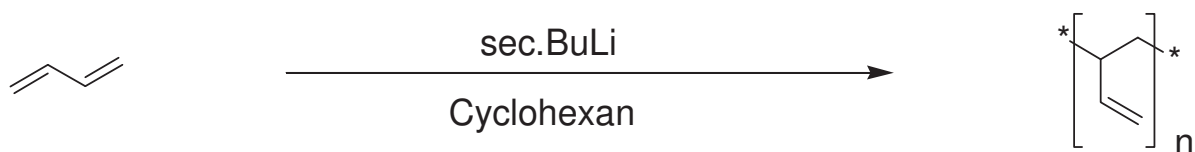
Prozessschritt	Projektpartner
1	AK Leitner, Aachen; AK Müller, Bayreuth; AK Erker, Münster
2	AK Leitner, Aachen; AK Eilbracht, Dortmund
3	AK Lercher, München, AK Vogt, Eindhoven
4	BayerMaterialScience AG

Zunächst soll die grundsätzliche Machbarkeit des vorgeschlagenen Syntheseweges gezeigt werden. Hierfür werden vorab Parameter für das auf der jeweiligen Stufe herzustellende Produkt festgelegt. Dazu zählen die Größe und Verteilung des Polymers, seine physikalischen Eigenschaften und die Zahl der Funktionalitäten. Die Schritte 1 und 2 sollen zunächst einheitlich über anionische Polymerisation und anschließende Hydroformylierung verfolgt werden. Daraus abgeleitet ist die allgemeine Problematik der Hydroformylierung von länger-kettigen Olefinen. Stufe 3 kann über verschiedene Wege verfolgt werden. Die Zielverbindung ist bei allen Routen gleich. So gibt es im letzten Schritt beim Industriepartner erneut nur einen Reaktionsweg. Sobald gezeigt werden kann, dass eine Synthesestufe das gewünschte Produkt liefert, soll der Reaktionsmaßstab soweit vergrößert werden, dass Mengen im Kilogramm-bereich hergestellt werden können. Anhand dieser Produkte sollen Zwischen- und Zielverbindungen genau charakterisiert, der Einfluss der Maßstabsvergrößerung auf die Produktqualität evaluiert und eine erste Prozesskostenabschätzung durchgeführt werden.

## 1.2 Aufgabenstellung

### 1.2.1 Herstellung von Oligobutadien über anionische Polymerisation

Die zur Darstellung der Polyaldehyde benötigten Butadienoligomere sind über verschiedene Syntheserouten zugänglich. Gerade die Anforderung Oligomere mit nur 10 bis 20 Monomereinheiten und engen Produktverteilungen herzustellen, schränkt die Zahl der in Frage kommenden Syntheserouten stark ein. Die durch den Projektpartner untersuchte anionische Oligomerisierung von 1,3-Butadien kann im Labormaßstab die gestellten Anforderungen erfüllen (Schema 1-1).<sup>[5]</sup>



Schema 1-1 Oligomerisierung von 1,3-Butadien

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die Erkenntnisse der Laborversuche in einem Upscalingverfahren umgesetzt. In dem dabei zu entwickelnden *batch* Prozess sollen Chargen bis zu 5 kg Oligomer hergestellt werden können.

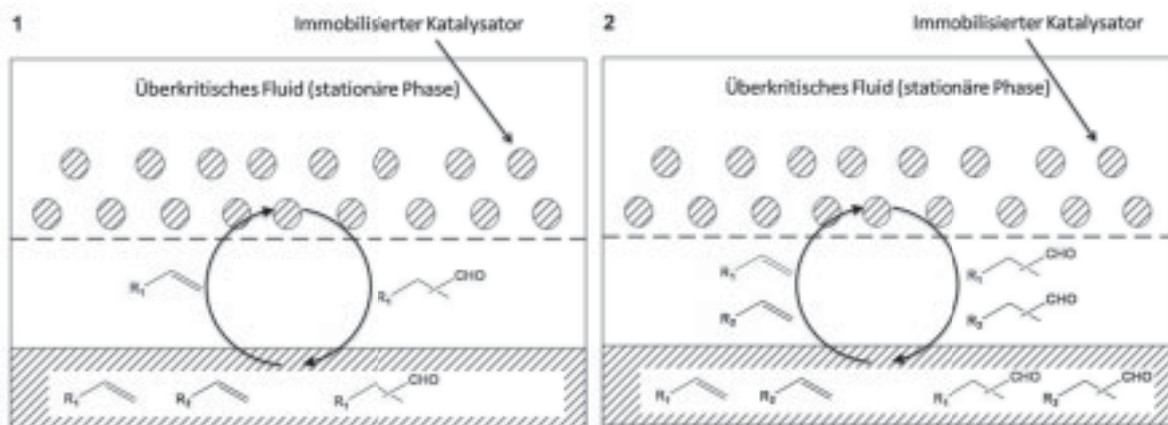
Auf dem Weg zur Synthese der Butadienoligomere wird die Reaktion sowohl experimentell, als auch theoretisch hinsichtlich ihrer Wärmetönung untersucht. Die dabei gewonnenen Resultate fließen in Planung und Konstruktion einer Pilotanlage ein. Deren zentrale Einheit ist ein 320 L Reaktionsbehälter. Die baubegleitend entwickelten Sicherheits- und Betriebspläne sind Basis für die Synthese verschiedener Oligomercargen. An den Rohprodukten der Synthese wird die Eignung unterschiedlicher Aufarbeitungsprozeduren untersucht.

Die Maßstabsvergrößerung der Reaktion soll weiterhin zeigen, inwieweit das Upscaling einen Einfluss auf die Produktqualität hat. Die darauf aufbauenden Aufarbeitungsmethoden sollen belegen, dass auch in größeren Ansätzen Oligobutadiene in geforderter Spezifikation und Qualität zugänglich sind. Weiterhin sollen die Ergebnisse Basis einer Studie zur Wirtschaftlichkeit dieses Prozesses sein. Diese Studie wird extern beim Industriepartner durchgeführt. Die hergestellten Oligoolefine sind im folgenden Schritt Ausgangsmaterial für die Hydroformylierungsstufe, werden aber im Rahmen des Projekts auch anderen Partnern bereitgestellt. Die Hydroformylierung solcher Substrate ist bislang nicht bekannt.

## 1.2.2 Hydroformylierung höherer Olefine

### 1.2.2.1 Hydroformylierung von $\alpha$ -Olefinen $< C_{18}$

Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung längererkettiger Olefine ist eine wichtige industrielle Methode zur Herstellung von Aldehyden. Die Regio- und Chemoselektivität kann durch hochentwickelte Katalysatorsysteme in weiten Teilen beeinflusst werden. Eine Selektivität zur Differenzierung unterschiedlicher Olefine anhand der Substratkettenlänge kann durch Katalysatorentwicklung allein jedoch nicht erreicht werden. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, hierfür einen reaktionstechnischen Ansatz zu entwickeln, der die Abhängigkeit der Löslichkeit von Olefinen in überkritischem Kohlendioxid von ihrer Kettenlänge ausnutzt.



Schema 1-2 Substratselektivität anhand der Kettenlänge;  $R_1 < R_2$ ; 1) bei niedrigem Druck der überkritischen Phase, 2) bei hohem Druck der überkritischen Phase

Hierzu wird ein System in Verbindung mit überkritischem Kohlendioxid ( $scCO_2$ )<sup>[6, 7]</sup> und einem immobilisierten Katalysator entwickelt, in dem aus einer Mischung zweier Olefine unterschiedlicher Kettenlänge in Abhängigkeit des  $CO_2$  Drucks selektiv nur eines umgesetzt wird (Schema 1-2). Bild 1 zeigt schematisch das System im Zustand geringem  $CO_2$ -Druck. Beide Olefinsubstrate liegen in Mischung als zweite flüssige Phase unter der  $CO_2$ -Phase. Das Olefin mit  $R_1$ , also das kurzkettigere, ist in diesem Zustand besser in der  $CO_2$ -Phase löslich als das Olefin mit  $R_2$ . In der Reaktion am Katalysatorsystem wird deshalb bevorzugt der Aldehyd des niedermolekularen Olefins gebildet. In Bild 2 ist der  $CO_2$ -Druck höher, als in Bild 1. Hier ist das Olefin mit  $R_2$  auch in der überkritischen Phase löslich und kann an den Katalysator transportiert werden. Jetzt werden beide Aldehyde gebildet. Diese reichern sich aufgrund ihrer schlechteren Löslichkeit im überkritischen Medium in der flüssigen Phase an.

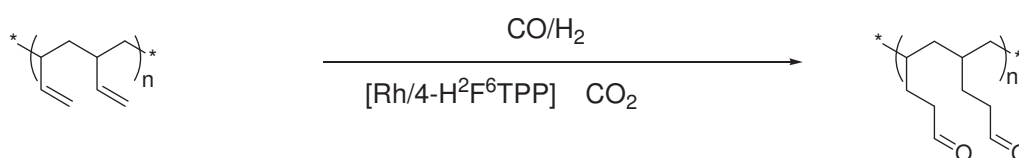
Neben der Selektivität soll sich das System aber auch durch seine Nachhaltigkeit auszeichnen und Ressourcen und Umwelt schonen. Ein vollständiger Verzicht auf konventionelle Lösungsmittel ist dabei nur ein wichtiger Beitrag. Insbesondere muss im Gegensatz zu bekannten Konzepten das  $scCO_2$  nicht dekomprimiert werden, wodurch der Energiebedarf des Ver-

fahrens erheblich sinkt. Geringes Katalysatorleaching soll ebenfalls einen Beitrag zu Ökonomie des Konzepts leisten.

### 1.2.2.2 Hydroformylierung von Oligoolefinen $> C_{18}$

Die Polyfunktionalität der oligomeren Substrate ist der wesentlichste Unterschied zu den Olefinen des ersten Aufgabenteils. Im Gegensatz zu den im vorangegangenen Aufgabenteil eingesetzten Olefinen ist die Hydroformylierung der hier hergestellten Verbindungsklasse der vinyllischen Oligobutadiene noch nicht bekannt. Die Hydroformylierung von oligomeren Olefinen führt zu funktionalisierten Bausteinen für eine Vielzahl von Anwendungen im Bereich der Polymerchemie. Dennoch stellt die Hydroformylierung solcher Substrate große Herausforderungen an die Syntheseverfahren. Insbesondere die physikalischen Eigenschaften von Polymeren, wie Viskosität und Molmassenverteilung, stellen bei der Umsetzung nicht unerhebliche Schwierigkeiten dar.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der homogen katalysierten Hydroformylierung kleinerer  $\alpha$ -Olefine, mit perfluorierten Katalysatorsystemen in  $scCO_2$  als Reaktionsmedium, wird ein neues Konzept für die Hydroformylierung von Butadienoligomeren entwickelt. Dabei sollen die neuen Substrate nicht nur in kurzen Reaktionszeiten möglichst vollständig umgesetzt, sondern der homogene Katalysator am Ende der Reaktion wieder vom Produkt abgetrennt werden.



Schema 1-3 Hydroformylierung der Butadienoligomere

Die Untersuchungen und Entwicklungen des Systems werden vorrangig mit den Produkten der Butadienoligomerisierung durchgeführt (Schema 1-3). In grundlegenden Tests wird vorab die Eignung des Katalysatorsystems  $Rh/4-H^2F^6TPP$ , sowie das Verhalten der Oligomere in  $scCO_2$  untersucht. Auf Basis der gewonnenen Datenlage werden die Reaktionsbedingungen hinsichtlich hoher Umsätze und kurzen Reaktionszeiten bei guter Produktqualität optimiert. Abschließend soll gezeigt werden, wie mit Hilfe von  $scCO_2$  der Katalysator wieder vom Produkt abgetrennt werden kann.

Nach Entwicklung eines Verfahrens, mit dem aus den Oligobutadienen die korrespondierenden Aldehyde zugänglich sind, sollen sie charakterisiert werden. Die Analytik der hergestellten Aldehyde konzentriert sich auf Viskosität, Molmassenverteilung und Funktionalität der Produkte. Diese Parameter sind für eine industrielle Anwendung und nachfolgende Synthe-

sestufen besonders interessant. Neben der Charakterisierung werden die Oligoaldehyde im Rahmen des Projekts an die anderen Kooperationspartner weitergeleitet. Diese entwickeln in aufbauenden Arbeiten Ansätze zur weiteren Funktionalisierung. Durch die konsequente Verfolgung von Charakterisierung und Entwicklung aufbauender Syntheseschritte auf jeder Stufe soll eine Wertschöpfungskette vom Butadien bis zum Endprodukt aufgestellt werden. Im Gegensatz zur Hydroformylierung längerkettiger  $\alpha$ -Olefine aus Mischungen gehen diese Arbeiten über eine reine Verfahrensentwicklung hinaus. Sie vereinen Grundlagenforschung, Upscaling über eine mehrstufige Prozesskette vom Monomer Butadien zu Oligoaldehyden.